

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.7-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ СМЕСЕЙ ФТОРПОЛИМЕРОВ И СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В.А. Козлов, аспирант, *Ю.Н. Филатов, руководитель научно-технического центра,**Ю.А. Наумова, доцент**кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева,**МИТХТ им. М.В. Ломоносова***ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова**e-mail: KVA97@yandex.ru*

С целью замены применяемой в настоящее время на ряде российских и украинских АЭС импортной фильтрующей мембраны Millipore FSLW был разработан отечественный нетканый волокнистый материал, полученный методом электроформования из формовочных растворов на основе смеси фторполимеров Ф-42 и СКФ-26. Исследовано влияние соотношения полимеров на свойства волокнистого материала.

To substitute the foreign filtering membrane Millipore FSLW, which currently in use on some of Russian and Ukrainian NPP the nonwoven fibrous material, obtained by means of electrospinning from spinning solutions of mixtured fluoropolymers F-42 and SKF-26, have been produced. The influence of polymer ratio on fibrous material properties was investigated.

Ключевые слова: электроформование волокон, микроволокна, нановолокна, фторэластомеры.

Key words: electrospinning, microfibers, nanofibers, fluoroelastomers.

Введение

Перспективной областью применения теплоустойчивых волокнистых материалов является анализ содержания радиоактивных вентиляционных выбросов на АЭС. Мониторинг аэрозолей осуществляется путем прокачки воздуха или других газов через аналитические фильтры и ленты и последующего анализа осадка. Главное требование к таким фильтрам, определяющее, в конечном счете, чувствительность и точность аэрозольного мониторинга – это сочетание в них максимально возможной производительности с достаточно высокой эффективностью улавливания аэрозольных частиц. Отбор проб на аналитические фильтры и ленты обычно проводится в режиме высоких скоростей фильтрации [1].

Сейчас в качестве аналитической ленты на ряде российских и украинских АЭС применяется мембрана Millipore FSLW. К ее недостаткам относится невысокая пылеемкость, так как поверхность мембранных фильтрующих материалов достаточно быстро забивается неактивной пылью, всегда присутствующей в воздухе производственных и технологических помещений. Кроме того, высокое гидродинамическое сопротивление (110 Па при скорости 1 см/с) [2], которое по мере отбора проб интенсивно возрастает, ограничивает ее использование в системах, оснащенных низконапорными насосами. Волокнистые фильтрующие материалы на основе фторполимеров лишены этих недостатков – они обладают практически той же эффективностью и температурой эксплуатации, но их гидродинамическое сопротивление значительно ниже. В данной работе исследованы параметры процесса электроформования, эффективность

фильтрации и теплоустойчивость полученных волокнистых материалов для формовочных растворов на основе смесей фторполимеров.

Материалы и методы исследования

Теплоустойчивость волокнистых материалов определяется, главным образом, стойкостью исходных полимеров, из которых они получены [1]. Анализ существующей информации [3] свидетельствует о том, что среди представленных на отечественном рынке полимеров, наиболее перспективными для приведенных выше целей является смесь фторопласта-42 (Ф-42) и фторкаучука марки СКФ-26. В качестве растворителя использовалась бинарная система из высоколетучего и низколетучего растворителей этилацетата/ *N,N'*-диметилформамида (ЭА/ДМФА) в соотношении 50:50 масс. % [4]. На основании ранее проведенных исследований [5, 6] была установлена оптимальная концентрация фторполимера формовочного раствора – 6 масс. %.

Волокнистые фильтрующие материалы были получены методом электроформования на лабораторной однокапиллярной установке (рис. 1).

Исследование структуры нетканых волокнистых материалов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM1000 с привлечением современных методов обработки результатов и программных продуктов (MatLab и Table Curve 2D).

Определение эксплуатационных свойств нетканых фильтрующих материалов проводилось путем оценки гидродинамического сопротивления и эффективности фильтрации на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160. В качестве аэрозоля использовались частицы соли NaCl диаметром 0.02 – 0.4 мкм, линейная ско-

рость воздушного потока 50 см/с.

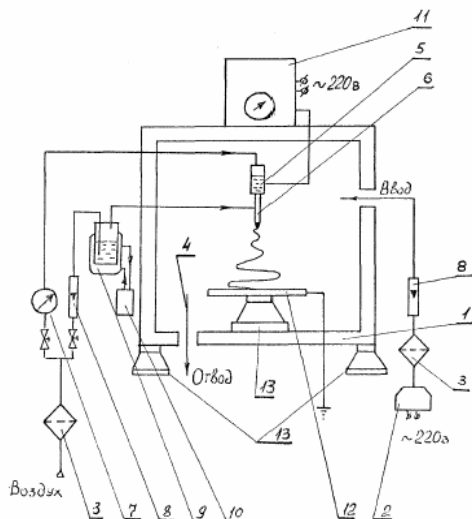
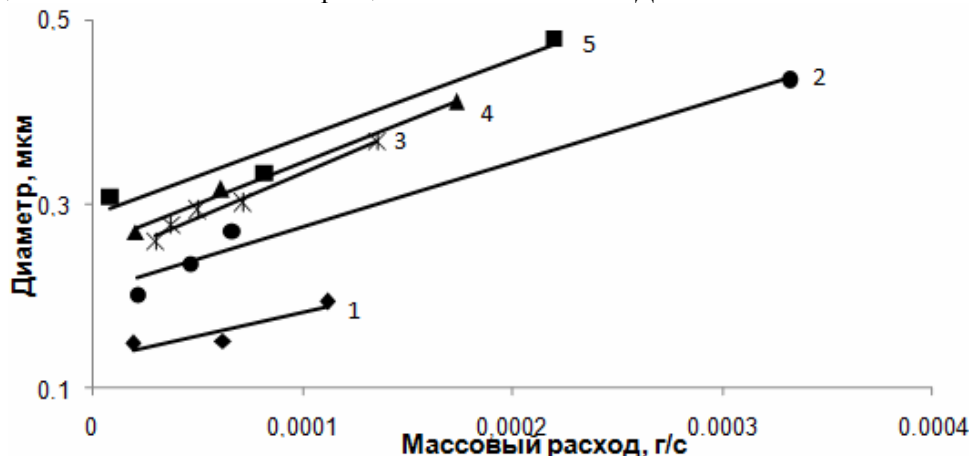


Рис. 1. Схема лабораторной однокапиллярной установки.

1 – защитный деревянный короб с остеклением; 2 – система подачи воздуха; 3 – фильтр очистки воздуха; 4 – выход воздуха в вентиляционную систему; 5 – стеклянная ячейка с полимерным раствором; 6 – волокнообразующий элемент с металлическим капилляром; 7 – система подачи сжатого воздуха для регулирования величины объемного расхода; 8 – система подачи сжатого воздуха для получения паровоздушной (обдувочной) смеси; 9, 10 – система нагрева обдувочной смеси; 11 – источник высокого напряжения; 12 – осадительный электрод; 13 – изоляторы на которых установлен защитный короб установки.

Для определения теплостойкости образцы



1 – СКФ-26; 2 – Ф-42:СКФ-26 50:50; 3 – Ф-42:СКФ-26 70:30; 4 – Ф-42:СКФ-26 90:10; 5 – Ф-42

Рис. 2. Зависимость диаметра полученных волокон от массового расхода.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, характеризующие зависимость диаметра полученных волокон от массового расхода раствора полимера. Полученные результаты демонстрируют, что увеличение содержания фторкаучука в смеси волокнообразующего полимера по сравнению с формовочным раствором на основе Ф-42 приводит к снижению среднего диаметра волокон в 1.5 – 2 раза при одинаковом массовом расходе.

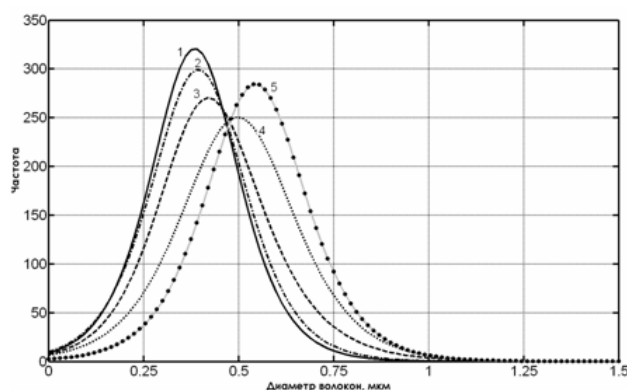
выдерживались в вакуумном шкафу APT.line™ VD в течение 4 часов при температуре 80 – 120°C, после чего исследовалась их эффективность фильтрации на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160.

Результаты и обсуждение.

Среди представленных на отечественном рынке фторполимеров [4, 7], Ф-42 отличается высокой прочностью, химической стойкостью к самым агрессивным средам, радиационной стойкостью и стойкостью к атмосферным воздействиям [3]. В работах, посвященных электроформованию волокон из растворов фторполимеров, показано, что волокна, получаемые из растворов фторкаучуков, имеют меньший диаметр, чем из растворов фторопластов [8]. С целью повышения эффективности фильтрации нетканых волокнистых материалов, предназначенных для аналитических лент, путем снижения диаметра получаемых волокон в рамках представленной работы осуществлена эластификация волокнообразующего полимера – Ф-42 фторкаучуком марки СКФ-26. Были изучены системы с тремя разными соотношениями фторполимеров Ф-42:СКФ-26 – 90:10; 70:30; 50:50.

С целью определения оптимальных свойств волокнистого материала проведено исследование процесса электроформования и построены зависимости диаметра волокон от массового расхода при различных соотношениях Ф-42 и СКФ-26 в ЭА/ДМФА.

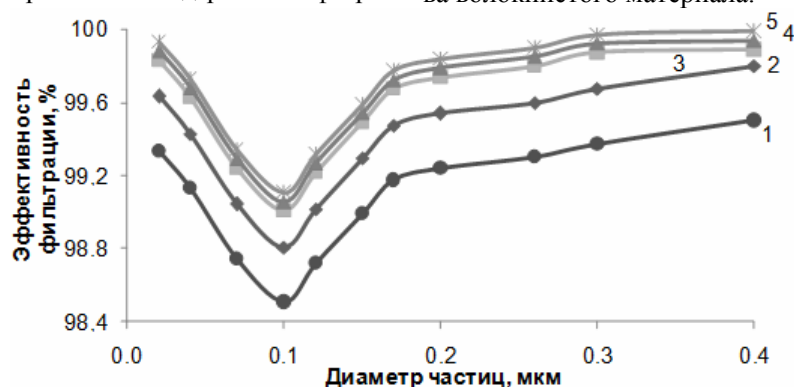
Исследование структуры полученных нетканых волокнистых материалов на основе индивидуальных полимеров и их смесей, с помощью электронной микроскопии выявило, что волокна, формирующие данные материалы, характеризуются значительным распределением по диаметру. Было изучено влияние соотношения Ф-42:СКФ-26 в смеси на характер распределения волокон получаемых материалов по размерам при различных величинах массового расхода формовочных растворов.



1 – СКФ-26; 2 – Ф-42:СКФ-26 50:50; 3 – Ф-42:СКФ-26 70:30; 4 – Ф-42:СКФ-26 90:10; 5 – Ф-42

Рис. 3. Распределение волокон по диаметрам для смеси Ф-42:СКФ-26.

На рис. 3 в качестве примера показано распределение волокон по диаметрам для формовочных растворов с различным содержанием фтор-



1 – Ф-42; 2 – Ф-42:СКФ-26 90:10; 3 – Ф-42:СКФ-26 70:30; 4 – Ф-42:СКФ-26 50:50; 5 – СКФ-26.

Рис. 4. Зависимость эффективности фильтрации волокнистого материала от содержания фторэластимера в формовочном растворе (линейная скорость фильтрации 50 см/с).

Потребность атомной промышленности в высокоэффективных фильтрах, снаряженных теплостойким фильтрующим материалом, связана с тем, что при возникновении аварийных ситуаций возможен выброс горячего воздуха, насыщенного парами воды, загрязненного радиоактивными высокодисперсными аэрозолями. В связи с этим Госатомнадзор разработал требования НП-036-05 [9], по которым аэрозольные фильтры должны сохранять работоспособность при температурах до 150°C.

С целью исследования поведения нетканого материала при повышенных температурах было изучено влияние температуры на показатель эффективности фильтрации и гидродинамического сопротивления для образцов с содержанием СКФ-26 – 50% масс.

Из рис. 5 видно, что полученный волокнистый материал на основе смеси полимеров с соотношением Ф-42:СКФ-26 50:50 под воздействием температуры не изменяет своих фильтрующих свойств. Показатель гидродинамического сопротивления с повышением температуры

эластомера для массового расхода $G = 5 \cdot 10^{-5}$ г/с. Для волокнистых материалов, полученных при значениях расхода в диапазоне от $9 \cdot 10^{-6}$ г/с до $3 \cdot 10^{-4}$ г/с, распределение носило схожий характер.

Согласно данным, представленным на рис. 3, видно, что волокна, полученные из формовочных растворов с большим содержанием фторэластомера, обладают меньшим диаметром, также для них характерна большая равномерность распределения волокон.

Результаты проверки эффективности фильтрации полученных волокнистых материалов на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160 (рис. 4) демонстрируют, что увеличение содержания доли фторэластомера в смеси Ф-42:СКФ-26 до 30% от общей массы волокнообразующего полимера способствует повышению эффективности фильтрации, однако дальнейшее увеличение содержания фторэластомера не оказывает значительного влияния на фильтрующие свойства волокнистого материала.

также остается на одном уровне в пределах ошибки эксперимента (рис. 6).

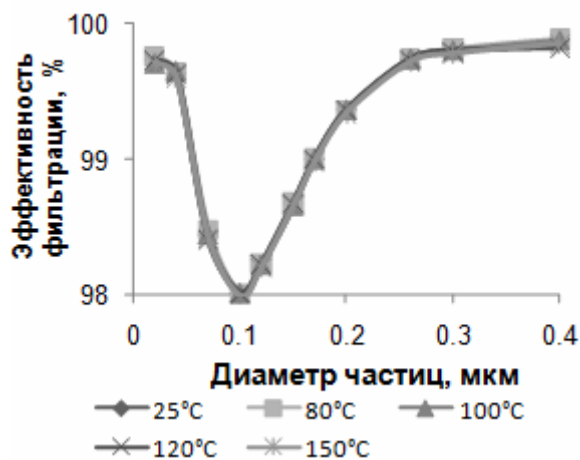


Рис. 5. Зависимость эффективности фильтрации волокнистого материала от температуры (линейная скорость фильтрации 50 см/с).

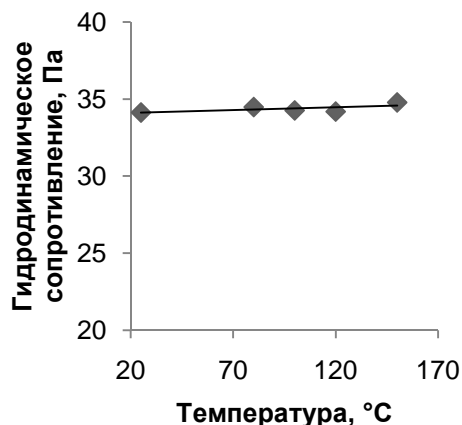


Рис. 6. Изменение гидродинамического сопротивления волокнистого материала при увеличении температуры, линейная скорость фильтрации 50 см/с.

Заключение

Исследование процесса электроформования показало, что увеличение содержания фторэластимера в формовочном растворе приводит к возрастанию скорости волокнообразования и снижению среднего диаметра получаемых волокон,

а также большей равномерности полученного волокнистого материала.

Эффективность фильтрации волокнистого материала с увеличением содержания фторэластимера меняется ограниченно. Под воздействием температуры сопротивление нетканого волокнистого материала прохождению потока воздуха практически не меняется.

Результаты исследования демонстрируют, что фильтрующие характеристики волокнистого материала, полученного из смеси фторполимеров, находится на уровне фильтрующей мембраны Millipore FSLW, а сопротивление значительно ниже.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что создан конкурентоспособный отечественный нетканый фильтрующий материал по своим техническим характеристикам, отвечающий предъявляемым требованиям к термостойким аэрозольным фильтрам, ориентировочная себестоимость которого ниже импортного аналога на 30%.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, ГК П701.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и Газ, 1997. 298 с.
2. Филатов Ю. Н., Будыка А. К., Мартынюк Ю. Н., Филатов И. Ю. Новые волокнистые материалы ФП для приборов непрерывного контроля радиоактивных аэрозолей // Тезисы докл. Междунар. научно-практич. конф. «Аэрозоли и безопасность-2005». – Обнинск, 2005. С. 31.
3. ООО «Девятый элемент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.9element.ru>, свободный.
4. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2003. 216 с.
5. Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н., Козлов В.А., Наумова Ю.А. Прогнозирование растворимости фторполимеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т 4. № 6. С. 100–102.
6. Бокша М.Ю., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р., Козлов В.А., Филатов Ю.Н. Определение параметра растворимости фторполимеров // Каучук и резина. 2010. № 4. С. 17–19.
7. ООО «Девятый элемент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://9element.ru/>, свободный.
8. Шепелев А.Д. Физико-химические основы получения волокнистых материалов из эластомеров для фильтрации жидкостей: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1985. 176 с.
9. Правила устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности, атомных станций: НП-036-05: Федеральные нормы и правила в области атомной энергии: утв. ГАН РФ 07.11.05, введ. с 01.05.06. – М.: Госатомнадзор России, 2005. 8 с.